

PAT-NO: JP02000263069A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000263069 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING WASTE WATER CONTAINING  
DIMETHYL SULFOXIDE

PUBN-DATE: September 26, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIGETA, KIMINARI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURITA WATER IND LTD	N/A

APPL-NO: JP11070514

APPL-DATE: March 16, 1999

INT-CL (IPC): C02F001/72, C02F001/58 , C02F001/78 , C02F003/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently oxidizing DMSO (dimethyl sulfoxide) to DMSO<sub>2</sub> (dimethyl sulfone) as pretreatment for biologically treating DMSO-containing waste water effectively, and a treatment apparatus for efficiently performing oxidation biological treatment of DMSO-containing waste water.

SOLUTION: In a treatment method of DMSO-containing waste water, DMSO is oxidized to DMSO<sub>2</sub> by performing oxidation treatment on an acidic pH side without adding divalent iron ions. In a treatment apparatus of DMSO-containing waste water, DMSO-containing waste water is subjected to oxidation treatment in an oxidizing reaction tank 1 and a residual oxidizing agent is removed in a catalytic reduction tank 2 and, thereafter, the oxidized waste water is treated in an aerobic biological treatment tank 3.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-263069  
(P2000-263069A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	△-マーク <sup>*</sup> (参考)
C 0 2 F	ZAB	C 0 2 F	4 D 0 2 8
1/72		1/72	
1/58	CDV	1/58	4 D 0 3 8
1/78		1/78	4 D 0 5 0
3/12		3/12	V

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全 5 頁)

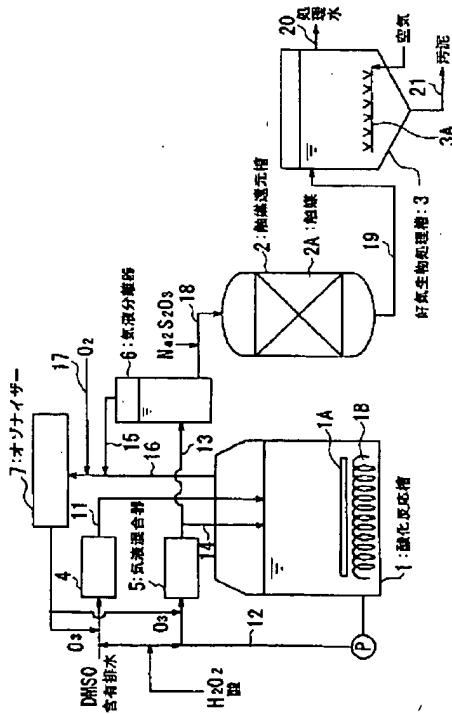
(21)出願番号	特願平11-70514	(71)出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22)出願日	平成11年3月16日(1999.3.16)	(72)発明者	重田 公成 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田 工業株式会社
		(74)代理人	100086911 弁理士 重野 剛 Fターム(参考) 4D028 AA03 AB00 BD00 4D038 AA08 AB13 BA02 BA04 BA06 BB07 BB15 BB16 BB19 4D050 AA12 AB18 BA07 BB02 BB09 BC06 BC09 BC10 BD02 BD03 BD06 BD08 CA17

(54) 【発明の名称】 ジメチルスルホキシドを含む排水の処理方法及び処理装置

(57) 【要約】

【課題】 DMSO（ジメチルスルホキシド）含有排水を効率的に生物処理するための前処理として、DMSOを効率的にDMSO<sub>2</sub>（ジメチルスルホン）まで酸化する方法、及びこのようなDMSO含有排水の酸化・生物処理を効率的に行うための処理装置を提供する。

【解決手段】 2価の鉄イオンを添加することなく、pH酸性側で酸化処理を行うことにより、DMSOをDM<sub>2</sub>Oに酸化するDMSO含有排水の処理方法。酸化反応槽1で酸化処理した後、残留する酸化剤を触媒還元槽2で除去し、その後好気生物処理槽3で処理するDMSO含有排水の処理装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチルスルホキシドを含む排水を酸化処理する方法において、

該酸化処理を2価の鉄イオンを添加することなくpH酸性側にて行うことにより、ジメチルスルホキシドをジメチルスルホンに酸化することを特徴とするジメチルスルホキシドを含む排水の処理方法。

【請求項2】 請求項1において、該排水に過酸化水素とオゾンを添加し、pH5以下で前記酸化処理を行うことを特徴とするジメチルスルホキシドを含む排水の処理方法。

【請求項3】 ジメチルスルホキシドを含む排水を酸化処理してジメチルスルホキシドをジメチルスルホンに酸化した後生物処理する装置において、

該排水が導入される酸化反応槽と、該酸化反応槽からの酸化処理液中に残留する酸化剤を除去するための酸化剤処理手段と、該酸化剤処理手段で酸化剤が除去された酸化処理液が導入される好気生物処理槽とを備えてなることを特徴とするジメチルスルホキシドを含む排水の処理装置。

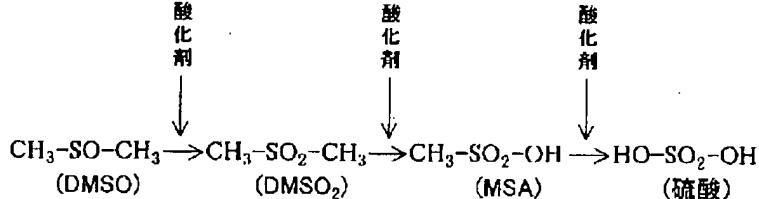
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はジメチルスルホキシド(以下、DMSOと略す。)を含む排水の処理方法及び処理装置に係り、特に、DMSO含有排水を有効に生物処理するための前処理として、DMSOを効率的にジメチルスルホン(以下、DMSO<sub>2</sub>と略す。)まで酸化する方法、及びこのような酸化・生物処理を行うための処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造工程や液晶パネル製造\*



## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記従来のDMSOの酸化処理法のうち、フェントン酸化法では、二価鉄塩を触媒として使用するため、処理に当たり大量の鉄スラッジ(鉄水酸化物汚泥)が発生するため工業的に不利である。また、O<sub>3</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いる方法、或いは紫外線酸化法を単一で或いは組み合せて酸化する方法では、DMSOの酸化をDMSO<sub>2</sub>でとどめることが難しく、MSA、更には硫酸も生成してしまい効率的な酸化処理を行えない。

【0009】本発明は、上記従来の問題点を解決し、DMSO含有排水を有効に生物処理するための前処理として、DMSOを効率的にDMSO<sub>2</sub>まで酸化する方法、※50

\* 工程で洗浄成分としてDMSOが多く使用されるようになり、これらDMSO含有排水の処理方法が重要となっている。

【0003】従来、DMSO含有排水の処理方法としては、好気性条件下で、生物分解する方法が知られているが、この方法では、生物処理槽で嫌気条件となった一部から毒性悪臭物質であるメチルメルカプタン、硫化水素等が発生する。この対策として、生物処理に先立って、DMSOをDMSO<sub>2</sub>やメタンスルホン酸(以下、MSAと略す。)まで酸化する方法があり、この前処理によって、生物処理工程において嫌気反応が生起しても毒性悪臭物質の発生を抑えることができる。

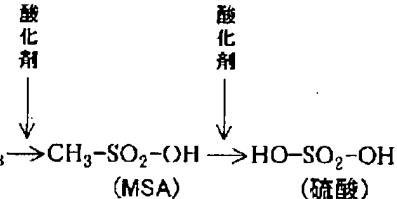
【0004】従来、DMSOの酸化処理法としては、フェントン酸化法、或いは、オゾン(O<sub>3</sub>)や過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)による方法、紫外線酸化法があり、これらを単一で或いは、複数の手段を組み合せて処理が行われている。このO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化や紫外線酸化による方法は、通常中性～11程度のpH条件で行なわれている。

【0005】特に、特開平6-23376号公報には、生物処理の前処理手段として、フェントン酸化する方法が提案されている。

【0006】なお、DMSOは、次のような反応機構で酸化によりDMSO<sub>2</sub>、MSAを経て最終的に硫酸にまで分解されるが、生物処理工程での毒性悪臭物質の発生を抑えるための生物処理の前処理としてのDMSOの酸化処理では、酸化剤の使用効率を高めると共に、酸化処理時間を短縮して効率的な処理を行うためには、酸化をDMSO<sub>2</sub>までの酸化にとどめることが望ましい。

## 【0007】

## 【化1】



※及びこのようなDMSO含有排水の酸化・生物処理を効率的に行うための処理装置を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のDMSOを含む排水の処理方法は、DMSOを含む排水を酸化処理する方法において、該酸化処理を2価の鉄イオンを添加することなくpH酸性側にて行うことにより、DMSOをDMSO<sub>2</sub>に酸化することを特徴とする。

【0011】本発明者らは、上記従来の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、O<sub>3</sub>処理、O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理、O<sub>3</sub>+紫外線処理、O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+紫外線処理のいずれかによってDMSOを酸化する場合には、DMSO<sub>2</sub>

まで選択的に酸化し、MSAや硫酸等を生成させないpH条件があることを見出した。即ち、DMSOを酸化処理する際、pHが低いとMSA以降への酸化が極端に抑えられ、DMSO<sub>2</sub>だけを生成する。

【0012】本発明はこの知見に基いてなされたものであり、2価の鉄イオンを添加することなく、pH7以下の酸性側でDMSOをDMSO<sub>2</sub>にまで酸化する。

【0013】この酸化処理は特に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>を添加してpH5以下で行うことで格段に優れた効果を得ることができる。

【0014】本発明のDMSOを含む排水の処理装置は、DMSOを含む排水を酸化処理した後生物処理する装置において、該排水が導入される酸化反応槽と、該酸化反応槽からの酸化処理液中に残留する酸化剤を除去するための酸化剤処理手段と、該酸化剤処理手段で酸化剤が除去された酸化処理液が導入される好気生物処理槽とを備えてなることを特徴とするものであり、この装置によれば、本発明の方法に従って、効率的にDMSOをDMSO<sub>2</sub>まで酸化した後、生物処理することで分解除去することができる。

【0015】即ち、DMSO含有排水に酸化剤を添加して酸化処理する場合、添加した酸化剤が残留していると、後段の生物処理に悪影響を及ぼす可能性がある。本発明の装置により酸化反応槽からの酸化処理液中に残留する酸化剤を酸化剤処理手段で除去した後生物処理することにより、このような問題を回避して効率的な処理を行うことが可能である。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0017】図1は本発明のDMSO含有排水の処理装置の実施の形態を示す系統図である。

【0018】この装置は、DMSO含有排水の酸化反応槽1と、この酸化反応槽1からの酸化処理液中に残留する酸化剤を除去するための酸化剤処理手段としての触媒還元槽2と、散気管3Aを備える好気生物処理槽3とで構成される。4、5は気液混合器、6は気液分離槽、7はオゾナイザーである。

【0019】図1に示す装置では、まず、原水であるDMSO含有排水に必要に応じてHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の酸を添加してpH調整すると共に酸化剤としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、更にオゾナイザー7からのO<sub>3</sub>を添加して気液混合器4で混合した後、配管11を経て酸化反応槽1へ導入する。この酸化反応槽1には酸化の促進のために紫外線照射ランプ1A及び/又はTi, Fe, Co, Cu, V, Ni, Pt, Mo, Al等の単金属又は酸化物又は塩化合物等の2価鉄イオン以外の触媒1Bが設けられており、DMSOの酸化が行われる。

【0020】本発明において、このDMSOの酸化はpH7以下の酸性側、好ましくはpH5以下で行う。この

酸化におけるpH条件がpH7を超えると酸化をDMSO<sub>2</sub>で止めることができず、DMSOの酸化で生成したDMSO<sub>2</sub>が更にMSAにまで酸化されるようになる。しかし、過度に低いpHに調整することは、pH調整のために添加する酸の使用量が増え、好ましくない上に、後段の生物処理に際しても不適当であることから、このpH条件は2.5~5の範囲とすることが好ましい。

【0021】この酸化反応槽1内の液はポンプPにより循環配管12で循環され、この循環配管12においても

10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、酸及びO<sub>3</sub>が添加され、気液混合器5で十分に混合される。循環液は、一部が配管13より酸化処理液として抜き出され、残部は配管14より酸化反応槽1に戻される。

【0022】配管13より抜き出された酸化処理液は、気液分離器6で気液分離され、O<sub>3</sub>を含む分離気体は、配管15よりオゾナイザー7に戻される。このオゾナイザー7には酸化反応槽1からもO<sub>3</sub>を含む気体が配管16より導入され、未反応O<sub>3</sub>が回収、再利用される。O<sub>3</sub>の生産に不足する酸素(O<sub>2</sub>)は配管17より導入される。気液分離器6で分離された液分は、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の還元剤が添加された後、配管18を経て触媒還元槽2に導入され、残留する酸化剤が還元分解されて除去される。この触媒還元槽2で酸化剤が除去された酸化処理液は、配管19より好気生物処理槽3に導入され、生物処理される。この生物処理で、DMSO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にまで生物分解され処理液は配管20より系外へ排出される。また、余剰汚泥は、配管21より抜き出される。

【0023】図1に示す装置は、本発明の実施の形態の一態様であって、本発明はその要旨を超えない限り、何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、酸化処理は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>とを併用し、更に紫外線照射で接触酸化する他、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のみ、O<sub>3</sub>のみ、或いは紫外線照射のみで行うことも可能であるが、少なくとも、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>とを併用するのが酸化効率の面で好ましい。O<sub>3</sub>の注入に際しては、O<sub>3</sub>を効率的に溶解させるために加圧下で気液攪拌する手段を用いても良い。また、触媒として固定床型のものではなく、粒状の触媒を用いた場合には、触媒添加手段と、添加した触媒を回収する手段を設けても良い。酸化処理液中の酸化剤を除去するための酸化剤処理手段としても、特に制限はなく、図1に示す触媒還元槽2の他、還元剤添加によるもの、活性炭塔等を採用することができるが、還元剤の還元力で生成したDMSO<sub>2</sub>を還元してDMSOやメチルメルカプタン、硫化水素を生成してしまう恐れがあるため、活性炭や触媒による還元或いは、比較的還元力の弱い還元剤を用いる方法が望ましい。

#### 【0024】

【実施例】以下に実験例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

50 【0025】実験例1

DMSO 500 mg/Lを溶解させた水を各種のpHにpH調整したものに、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加え、更にO<sub>3</sub>を気液混合器により添加して酸化処理したときの酸化剤使用量を調べ、結果を図2に示した。

【0026】図2は、DMSO→MSAの反応Bに使用された酸化剤量に対する、DMSO→DMSO<sub>2</sub>の反応Aに使用された酸化剤量の比と、pHとの関係を示すグラフである。DMSOの酸化をDMSO<sub>2</sub>で止めるためには、反応Bに使用される酸化剤が少ない方が良く、反応A/反応Bが大きい程効率的にDMSO<sub>2</sub>を生成させることができることを示す。

【0027】図2の結果から明らかなように、pH 7以下、特に、pH 5以下であれば、この比が大きく、DMSOを酸化して選択的にDMSO<sub>2</sub>を生成させることができることがわかる。

#### 【0028】実施例1

図1に示す装置により、下記水質のDMSO含有排水の処理を行った。

#### 【0029】[DMSO含有排水水質]

DMSO : 350 mg/L (TOC換算 : 100 mg/L)

pH : 7.8

このDMSO含有排水にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及びO<sub>3</sub>を注入すると共にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>によるpH調整でpH 5の条件で酸化処理した。酸化処理液は、気液分離した後、還元剤としてNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して触媒還元処理し、次いで好気生物処理した後、固液分離して処理水を得た。このときの酸化反応槽の滞留時間と原水に対するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使用量、O<sub>3</sub>使用量、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使用量と得られた処理水の水質を表1に示した。

#### 【0030】比較例1

実施例1において、pH 8で酸化処理したこと以外は同様に処理を行って、酸化反応槽の滞留時間と原水に対するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使用量、O<sub>3</sub>使用量、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使用量と得られた処理水の水質を調べ、結果を表1に示した。

#### 【0031】比較例2

実施例1において、触媒還元槽を設けず、酸化処理液中の残留酸化剤を除去することなく生物処理したこと以外は同様に処理を行った。このとき得られた処理水の水質を表1に示す。

#### 【0032】

#### 【表1】

10

		実施例1	比較例1	比較例2
処理条件	酸化処理のpH条件	5	8	5
	残留酸化剤除去の有無	有	有	無
酸化反応槽滞留時間(hr)		2.5	10	2.5
酸化剤使用量	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	400	1200	400
	O <sub>3</sub> (g/L)	2.5	10	2.5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 使用量(mg/L)		300	900	-
処理水水質	DMSO(mg/L)	0	0	0
	DMO <sub>2</sub> (mg/L)	0	0	388
	TOC(mg/L)	<1	<1	95

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

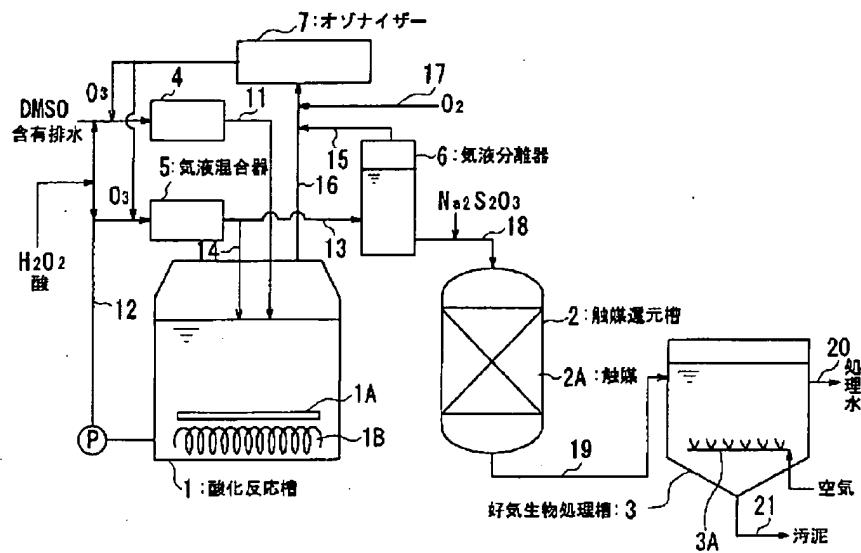
20

20

20

20

【図1】



【図2】

